

PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIAL OF PHENOL RESIN AND SILICA

Patent Number: JP11092623
Publication date: 1999-04-06
Inventor(s): USAMI SUKEAKI; HARAGUCHI KAZUTOSHI
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: JP11092623
Application Number: JP19970259909 19970925
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L61/06; C08K3/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply produce the subject composite material having excellent mechanical characteristics without using a solvent by carrying out the hydrolysis and polycondensation of silicon alkoxides in a molten phenol resin.

SOLUTION: This composite material of phenols and silica is obtained by carrying out the hydrolysis and polycondensation of silicon alkoxides (e.g. a low condensate of a tetraalkoxysilane having 2-20 average degree of polymerization) in a phenol resin melted at preferably 150-180 deg.C (e.g. a novolak type phenol resin). An aqueous solution, prepared by mixing preferably 1-20 mol.% monoalkoxytrialkoxysilane represented by the formula; $\text{SiR}'(\text{OR})_3$ R and R' are each an alkyl group represented by $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ [(m) is 1-6] and containing water and/or an acidic catalyst (formic acid, acetic acid, hydrochloric acid or the like) or the like is preferably used. The average particle diameter of the silica is preferably $\leq 2,000$ nm and the content of the silica in the composite material is preferably 1-30 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(18) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92623

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C O B L 61/06

C O B L 61/06

C O B K 3/36

C O B K 3/36

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-259909

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月25日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 宇佐見 祐章

千葉県佐倉市石川284-1-2-306

(72) 発明者 原口 和敏

千葉県千葉市稲毛区長沼原町317-1-4

-901

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、優れた機械的特性を有する、フェノール樹脂とシリカとの複合体を、実質的に溶媒を用いずに、簡便に製造する方法を提供することにある。

【解決手段】 溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法、及びフェノール樹脂とシリカとの複合体に、硬化剤を添加した後に、加熱成形することを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物の製造方法。

(2)

特開平11-92623

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法。

【請求項2】 フェノール樹脂が、ノボラック型フェノール樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法。

【請求項3】 シリコンアルコキシド類が、平均重合度2～20のテトラアルコキシシランの低縮合物、又は平均重合度2～20のテトラアルコキシシランの低縮合物とモノアルキルトリアルコキシシランとの混合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法。

【請求項4】 含まれるシリカの平均粒子径が2000nm以下であり、複合体中のシリカの含有量が1重量%～30重量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一つに記載の製造方法により得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体に、硬化剤を添加した後に、加熱成形することを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物の製造方法。

【請求項6】 含まれるシリカの大きさが2000nm以下であり、シリカ含有量が1重量%～30重量%であることを特徴とする請求項5に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融させたフェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法であり、特にノボラック型フェノール樹脂中にシリカが微細に分散する複合体の製造方法であり、本製造方法で作られる複合体は、成形材料、摩擦・摺動材料等の種々の分野で有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、フェノール樹脂の性能を改良する目的で、耐熱性や機械的性質等に優れた炭酸カルシウム、シリカ、チタニア、アルミナ等の粉末状無機材料を樹脂中に混合することが広く行われてきた。そこでは、改質効果を向上させるために、より小さな無機材料を均質に分散させることが重要であるが、無機材料は微粒子にするほど樹脂中で均質分散させることが困難となる問題がある。

【0003】かかる問題を解決するために、我々は、フェノール樹脂溶液中でシリコンアルコキシド又はその低縮合物を *in-situ* で反応させ、シリカをフェノール樹脂中に均質に微細分散させた複合体を調製する方法、及

2

びそれらの複合体が優れた機械的特性を有することを見出し、それらを特開平8-259782号公報に示した。しかしながら、フェノール樹脂を溶媒に溶解させた後、樹脂中でシリコンアルコキシド又はその低縮合物を *in-situ* 反応させることでフェノール樹脂と複合化する方法は、多量の溶媒を使用しなくてはならないという製造上の課題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、優れた機械的特性を有する、フェノール樹脂とシリカとの複合体を、実質的に溶媒を用いずに、簡便に製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を行った結果、溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることにより、フェノール樹脂中に微細なシリカが分散した複合体を、実質的に溶媒を用いることなく、より容易に製造できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、

(イ) 溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法、

(ロ) フェノール樹脂が、ノボラック型フェノール樹脂であることを特徴とする(イ)に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法、

【0007】(ハ) シリコンアルコキシド類が、平均重合度2～20のテトラアルコキシシランの低縮合物、又は平均重合度2～20のテトラアルコキシシランの低縮合物とモノアルキルトリアルコキシシランとの混合物であることを特徴とする(イ)又は(ロ)に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法、

【0008】(ニ) 含まれるシリカの平均粒子径が2000nm以下であり、複合体中のシリカの含有量が1重量%～30重量%であることを特徴とする、(イ)～

(ハ)のいずれか一つに記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法、

(ホ) 上記の(イ)～(ニ)のいずれか一つに記載の製造方法により得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体に、硬化剤を添加した後に、加熱成形することを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物の製造方法、及び、

【0009】(ヘ) 含まれるシリカの大きさが2000nm以下であり、シリカ含有量が1重量%～30重量%であることを特徴とする(ホ)に記載のフェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂とシリカとの

(3)

特開平11-92623

3

複合体の製造方法である。

【0011】本発明で用いるフェノール樹脂は、一般的に使用されているストレート型ノボラック樹脂、アルキルフェノール型ノボラック樹脂、ハイオルト型ノボラック樹脂等の何れでのタイプでも良く、又、フェノールとホルムアルデヒドのモル比、反応時のpH、温度、触媒種及び触媒量、重合度等は何れも公知慣用に使用されるもので良い。これらのフェノール樹脂の溶融温度は、120～200℃であり、好ましくは150～180℃が用いられる。

【0012】本発明に用いられる硬化剤は、ノボラック型フェノール樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、ヘキサメチレンテトラミンが使用される。又、これらの硬化剤に加えて、イミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィド等の公知慣用の硬化促進剤を用いることも可能である。硬化条件は、熱処理温度及び熱処理時間、硬化剤の種類や量、硬化促進剤の種類や量等を、通常用いられる範囲で選択すれば良いが、例えば、硬化温度としては100～350℃、好ましくは150～250℃である。

【0013】本発明で用いるシリコンアルコキシド類としては、一般式、 $\text{Si}(\text{OR})_m$ 、(式中、Rは一般式 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で表されるアルキル基、mは1～6の整数を示す)で示されるテトラアルコキシシランの低縮合物が用いられ、好ましくは平均重合度2～20のシリコンアルコキシド低縮合物が、より好ましくは平均重合度3～10のシリコンアルコキシド低縮合物が用いられる。

【0014】テトラアルコキシシランモノマー、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランは沸点が各々122℃、165℃であり、本発明の製造方法による複合化において、収率良く複合体中にシリカを生成させることは難しい。また、テトラアルコキシシランの平均重合度が20以上では、複合体制製中にゲル化が生じたり、粒径制御が困難になる為、良好な複合体得られにくくなる。

【0015】また、一般式、 $\text{SiR}'(\text{OR})_m$ 、(式中、R、R'は一般式 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で表されるアルキル基、mは1～6の整数を示す)で表される、モノアルキルトリアルコキシシランを1～20モル%混合して用いることは、複合体の靱性を向上させる上で有効である。

【0016】またシリコンアルコキシド類をフェノール樹脂と複合化する場合、水及び/又は酸性触媒を含む水溶液、又はそれらと少量の溶媒とを併用して用いることはシリカの収率、粒径、分散状態等を制御するのに有効である。水の量としては用いるシリコンアルコキシド類に対して0.1～6倍モル量が用いられ、好ましくは0.5～4倍モル量が良好である。本発明においては、水は溶液として反応系に加える他に、気体中に含有させて反応系にガス状で添加することもできる。

【0017】本発明に用いる触媒としては、辛酸、酢酸

等の有機酸、塩酸等の無機酸の酸性触媒が好ましく、用いるシリコンアルコキシド類に対して、通常、0.001～0.5倍モル量が用いられる。

【0018】また、本発明の製造方法は、溶媒を必須とするものではないが、シリコンアルコキシド類と水とを均一に混和させる為に、少量の溶媒を用いることは好ましい。これらの溶媒は、あくまでシリコンアルコキシド類と水とを均一に混和させる為に要する最小量で有れば良く、従来の本発明者らのフェノール樹脂を溶解させる多くの溶媒量を意味しない。

【0019】これらの溶媒としては、シリコンアルコキシドと水を混和させることが可能な、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン系溶媒、或いはテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ピリジン等の親水性有機溶媒が用いられ、使用量としてはアルコキシド類と水を混和させ得る最小量が用いられ、例えば、テトラメトキシシランの低縮合物(平均重合度4)100重量部と、水3～10重量部に対して、溶媒5～20、好ましくは15～20重量部が使用される。

【0020】また、一般式、 $\text{SiR}'(\text{OR})_m$ 、(式中、R、R'は一般式 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で表されるアルキル基、mは1～6の整数を示す)で表される、モノアルキルトリアルコキシシランを混合して用いる場合には、例えば、テトラメトキシシランの低縮合物(平均重合度4)100重量部と、水3～20重量部に対して、溶媒5～30重量部、好ましくは15～30重量部が使用し、予め加水分解・重縮合を進めたものを作成し、溶融フェノール樹脂とともに複合化することが好ましい。

【0021】本発明においてシリコンアルコキシド類の重縮合は、溶融したフェノール樹脂中で進み、フェノール樹脂との複合化が行われる。該複合体中のフェノール樹脂の硬化工程を経て、最終的にフェノール樹脂硬化物中にシリカが微細分散した、フェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物が得られる。

【0022】シリカ含有率としては1～30重量%が良好であり、特に好ましくは5～20重量%が用いられる。シリカ含有率が1重量%以下では充分なシリカの複合効果が得られず、30重量%以上ではゲル化が起こりやすくなったり、加熱成形の際にクラックの発生等が生じ均質良好なハイブリットが得られにくい。

【0023】本発明で得られる複合体、又は複合体硬化物中のシリカは、球状及び/又は複雑形状をした微細粒子であり、フェノール樹脂マトリックス中に均質に分散しており、またその界面は剥離することなく強く密着している。本発明の複合体に含まれるシリカの粒子径は、2000nm以下であり、好ましくは500nm以下、特に好ましくは200nm以下の大きさである。大きさの最小値は特に規定されず、透過型電子顕微鏡観察で確認可能な5nm以下の大きさでも良い。

(4)

特開平11-92623

5

【0024】本発明の製造方法による、フェノール樹脂とシリカとの複合体を得る方法をより具体的に説明すれば、

① ノボラック型フェノール樹脂100重量部を攪拌可能になるように、例えば150～180℃で溶融させたものに、例えば平均重合度4のテトラメトキシシランの低縮合物と水と溶媒からなる均質溶液（例えば26/2/5重量比）を、滴下混合する。

【0025】② 攪拌しながら、シリコンアルコキシド類の加水分解・重縮合を進め、且つ、フェノール樹脂中に該重縮合物を固定化した後、系全体がゲル化してしまう前に取り出して冷却することにより、フェノール樹脂とシリカとの複合体を得る。

③ 次に、該フェノール樹脂とシリカとの複合体100重量部の粉末に対して10重量部程度の硬化剤粉末を添加混合した後、加熱成形することで、フェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得る。

【0026】また、本発明の製造方法において、アミノアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、ビニルアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン等の有機シラン化合物を併用して複合化することにより、熱硬化樹脂と金属酸化物の親和性を更に向上させることも可能である。

【0027】本発明の製造方法を用いることにより、フェノール樹脂の製造過程においても、容易にシリカを複合化させることができ、実質的に溶媒を用いずに、簡単にフェノール樹脂と微細なシリカの複合体を製造することができる。

【0028】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例により、より具体的に説明するが、もとより本発明は、以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。

【0029】（実施例1）フェノール樹脂（ブライオーフェン5510、大日本インキ化学工業株式会社製、ノボラック型）100重量部を環流管を付けたフラスコに入れ、180℃のオイルバス中にて溶融させた後、その温度に保持しながらメタノール5重量部、テトラメトキシシランの低縮合物（平均重合度約4、三菱化学株式会社製MS51）28重量部、水2重量部からなる均質溶液をゆっくり滴下混合した。

【0030】180℃にて50分間攪拌保持した後、アルミシャーレ上に流延し放冷することによりフェノール樹脂とシリカとの複合体とした。得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体中のシリカ含有量（空气中800℃、3時間焼成後の残量）は8.8重量%であった。

【0031】更に該複合体を粉砕機を用いて粉末化したもの100重量部に、粉末状の硬化剤ヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合した。該混合物を金型（10mm×80mm×2mm）に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形することでフェノール樹脂

6

／シリカ複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は8.0重量%であった。硬化物の超薄切片の透過型電子顕微鏡観察により、平均粒径が70nmの複雑形状を有するシリカが均質に分散し、また、その界面はマトリックスのフェノール樹脂と強く密着した良好なフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物であることが確認された。

【0032】（実施例2）フェノール樹脂（IH1225、大日本インキ化学工業株式会社製、ノボラック型）100重量部を環流管を付けたフラスコに入れ、180℃のオイルバス中にて溶融させた後、その温度に保持しながらメタノール5重量部、テトラメトキシシランの低縮合物（平均重合度約4、三菱化学株式会社製MS51）27重量部、水2重量部からなる均質混合溶液をゆっくり滴下混合した。180℃にて40分間攪拌保持した後、アルミシャーレ上に流延し放冷することによりフェノール樹脂とシリカとの複合体とした。

【0033】得られた複合体中のシリカ含有量（空气中800℃、3時間焼成後の残量）は9.0重量%であった。該混合物を金型に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形することでフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は8.2重量%であった。硬化物の超薄切片の透過型電子顕微鏡観察により、界面が入り組んだ構造を持つ平均粒径が200nmの球状シリカが均質に分散し、また、その界面はマトリックスのフェノール樹脂と強く密着した良好なフェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物であることが確認された。

【0034】（実施例3）フェノール樹脂（ブライオーフェン5510、大日本インキ化学工業株式会社製、ノボラック型）100重量部を環流管を付けたフラスコに入れ、150℃のオイルバス中にて溶融させた後、その温度に保持しながらテトラメトキシシランの低縮合物（平均重合度約4、三菱化学株式会社製MS51）80重量部をゆっくり添加混合し、含水窒素（水をバブリングさせた窒素）を流通しながら1時間攪拌保持した。その後、アルミシャーレ上に流延し放冷することによりフェノール樹脂とシリカとの複合体とした。得られた複合体中のシリカ含有量（空气中800℃、3時間焼成後の残量）は15.0重量%であった。

【0035】更に該複合体を粉砕機を用いて粉末化したもの100重量部に、粉末状の硬化剤ヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合した。該混合物を金型に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形することでフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は13.6重量%であった。硬化物の超薄切片の透過型電子顕微鏡観察により、平均粒径が100nmの複雑形状を有するシリカが均質に分散し、また、その界面はマトリックスのフェノール樹脂と強く密着した良好なフェノール樹脂とシリカとの

(5)

特開平11-92623

7

複合体硬化物であることが確認された。

【0036】(実施例4) シリコンアルコキシドとしてテトラエトキシシランの低縮合物(平均重合度約5、コルコート株式会社製ES40) 33重量部を用い、反応温度を180℃で30分とした以外は実施例3と同様にしてフェノール樹脂とシリカとの複合体を得た。得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体中のシリカ含有量(空气中800℃、3時間焼成後の残量)は8.4重量%であった。

【0037】更に該複合体を粉碎機を用いて粉末化したもの100重量部に、粉末状の硬化剤ヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合した。該混合物を金型に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形しフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は7.3重量%であった。

【0038】(実施例5) フェノール樹脂(ブライオーフェン5510、大日本インキ化学工業株式会社製、ノボラック型) 100重量部を環流管を付けたフラスコに入れ、180℃のオイルバス中にて溶解させた後、その温度に保持しながらメタノール5重量部、テトラメトキシシランの低縮合物(平均重合度約9、三菱化学株式会社製MS56) 30重量部、水1重量部からなる均質混合溶液をゆっくり滴下混合した。50分間180℃にて攪拌保持した後、アルミシャーレ上に流延し放冷することによりフェノール樹脂とシリカとの複合体とした。得られた複合体中のシリカ含有量(空气中800℃、3時間焼成後の残量)は12.2重量%であった。

【0039】更に該複合体を粉碎機を用いて粉末化したもの100重量部に、粉末状の硬化剤ヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合した。該混合物を金型に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形することでフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は10.7重量%であった。破断面の走査型電子顕微鏡観察により、平均粒径が1μmの球状シリカが均質に分散し、また、その界面はマトリックスのフェノール樹脂と強く密着した良好なフェノール樹脂とシリカとの複合体硬化物であることが確認された。

8

【0040】(実施例6) シリコンアルコキシド類の均質溶液としてメタノール8重量部、テトラメトキシシランの低縮合物(平均重合度約4、三菱化学株式会社製MS51) 30重量部、モノメチルトリメトキシシラン(和光純薬工業株式会社製、特級試薬) 1.2重量部、水5重量部からなる均質混合溶液を25℃にて24時間攪拌保持し加水分解・重縮合を進めた均質溶液を使用した以外は、実施例5と同様にしてフェノール樹脂とシリカとの複合体を得た。得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体中のシリカ含有量(空气中800℃、3時間焼成後の残量)は11.5重量%であった。

【0041】更に該複合体を粉碎機を用いて粉末化したもの100重量部に、粉末状の硬化剤ヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合した。該混合物を金型に充填し、180℃、40kg/cm²で加熱プレス成形することでフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物を得た。硬化物中のシリカ含有量は10.2重量%であった。

【0042】(実施例7) 実施例1で得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物(プレス成形物)について、三点曲げ試験(サンプル形状=10mm×60mm×2mm:スパン距離30mm)を行った結果を表1に示す。また、プレス成型物の摩擦磨耗試験(JIS K-7218に準拠:サンプル形状=50mm×50mm×2mm、炭素鋼材S-45C使用、炭素鋼材の回転速度V=50mm/min)を面間接触圧力(P(kg/cm²))と速度(V(m/min))との積であるPV=500kg/cm²・m/minの時とPV=1000kg/cm²・m/minの時で行った結果を磨耗量と共に表2に示す。

【0043】同様な方法で実施例3、4、5、6で得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体の硬化物(プレス成形物)、及びフェノール樹脂単体について、三点曲げ試験を行った結果を表1に、摩擦磨耗試験を行った結果を表2に示す。

【0044】

【表1】

(6)

特開平11-92623

9

10

実施例	曲げ弾性率 (Kg f/mm ²)	曲げ強度 (Kg f/mm ²)	破断伸び (%)
1	636	14.5	2.38
3	654	12.6	2.06
4	617	12.5	2.16
5	611	12.4	2.09
6	646	17.2	2.92
樹脂単体	569	8.8	1.59

【0045】

* * 【表2】

実施例	摩擦係数 (—)		磨耗量 (mg/min)
	PV=500	PV=1000	
1	0.15	0.08	0.08
3	0.13	0.07	0.06
4	0.16	0.09	0.09
5	0.15	0.08	0.08
6	0.15	0.08	0.09
樹脂単体	0.59	0.31	0.86

【0046】

【発明の効果】本発明は、優れた機械的特性を有する、フェノール樹脂とシリカとの複合体を、実質的に溶媒を用いずに、簡単に製造する方法を提供することができる。

る。本発明の製造方法によれば、フェノール樹脂の製造過程においても、フェノール樹脂中に容易にシリカを複合化させることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.